



Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad del Valle



INFLUENCIA DEL METAL DIVALENTE EN PRECURSORES TIPO HIDROTALCITAS VALORADOS EN DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE PROPANO

Sandra Amaya

Universidad de Antioquia

Johana Arboleda

Universidad de Antioquia

Adriana Echavarría

Universidad de Antioquia

Recibido: octubre 16, 2012 Aceptado: octubre 29, 2012

Pág. 169-176

Resumen

Tres materiales trimetálicos basados en NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr se obtuvieron por el método hidrotérmico. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) donde se confirmó la formación de la fase tipo hidrotalcita. El análisis termogravimétrico (ATG) y térmico diferencial (ATD) de los precursores tipo hidrotalcita mostraron las transiciones de fase por encima de 400°C. Estas técnicas en conjunto con el análisis elemental permitieron determinar las fórmulas químicas de los materiales. Las hidrotalcitas se trataron térmicamente para obtener los respectivos óxidos mixtos, que posteriormente se evaluaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano a una velocidad espacial de 50 y 100 mlg⁻¹ min⁻¹; y en un rango de temperatura comprendido entre 250 y 500°C. El catalizador NiMgCrcl obtuvo el mejor desempeño con una conversión del 14,8% y selectividad hacia el propeno superior al 25%.

Palabras clave: Hidrotalcitas; óxidos mixtos; deshidrogenación oxidativa.

Abstract

Three novel trimetallic materials based on NiMgCr, NiZnCr and NiCuCr were obtained by the hydrothermal method. Solids were characterized by X-ray diffraction (XRD) where was confirmed the formation of the hydrotalcite-like phase. Thermogravimetric (TGA) and thermal differential (DTA) analyses of the precursors show phase transitions above of 400°C. These techniques together with elemental analyses allowed obtaining the chemistry formulas of the materials. Hydrotalcites were treated thermally to obtain the mixed oxides, which were tested in the oxidative dehydrogenation of propane reaction at space velocity of 50 g.ml⁻¹.min⁻¹ and temperature range between 250 and 500 °C. NiMgCrcl catalyst had the best performance with 14.8% conversion and selectivity to propene over 25%.

Keywords: Hydrotalcites; mixed oxides; oxidative dehydrogenation.

1 Introducción

Los hidróxidos dobles laminares (HDLs) son una clase de arcillas aniónicas cuya estructura puede ser descrita de manera similar a la de los materiales tipo brucita (Mg(OH)₂). Se representan con la fórmula $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2] A_{x/n}^n . mH_2O$ [1], donde M_{1-x}^{2+} y M_x^{3+} son el metal divalente y trivalente, respectivamente y $A_{x/n}^n$ el anión localizado en la región interlaminar de la hidrotalcita [2]. HDLs exhiben propiedades de gran interés en

el campo científico, entre ellas está la formación de fases homogéneas de óxidos mixtos con alta área específica luego de ser tratados térmicamente [3]. El método más común para la preparación de materiales tipo hidrotalcita es co-precipitación, el cual consiste en producir la precipitación simultánea del agente activo, promotor y soporte (si es del caso) [3], modificando alguna propiedad del sistema, usualmente el pH. Sin embargo, existen situaciones en que el sistema requiere condiciones especiales para mejorar su cristalinidad, por ello se recurre a otros métodos de síntesis, como el hidrotérmico [4].

Algunos estudios revelan que sistemas catalíticos donde se emplean HDLs con cromo, presentan buen comportamiento catalítico en reacciones como deshidrogenación de etanol e isoamyl alcohol [3], y en oxidaciones llevadas a cabo en fase líquida [1,5]. Otros sistemas de hidrotalcitas compuestos por Al, Mg y/o Mo, se evaluaron en deshidrogenación de propano (DHP) y deshidrogenación oxidativa de propano (DHOP) [6], donde lograron resultados de gran valor científico. En vista del gran interés relacionado con la síntesis de nuevos materiales activos en la reacción de DHOP, se presenta en este trabajo tres nuevas hidrotalcitas trimetálicas con composiciones novedosas basadas en NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr las cuales se trataron térmicamente para dar lugar a la formación de los óxidos mixtos, los cuales se evaluaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.

2 Sección experimental

2.1 Preparación de los materiales

Se sintetizaron tres materiales por el método hidrotérmico con relación molar de $\text{Ni}^{2+}/\text{X}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ equivalente a 1.5/1.5/1.0, donde X^{2+} es Mg, Zn ó Cu. Los precursores de magnesio y cinc se sintetizaron adicionando las fuentes metálicas a una solución básica mientras el precursor de cobre se preparó adicionando la fuente básica a la solución metálica. La mezcla reaccionante se mantuvo en agitación continua entre 2 y 4 horas a temperatura ambiente; luego el gel de cada material se cargó en reactores de acero inoxidable con recubrimiento interno de teflón y posteriormente se llevaron a la estufa a una temperatura de 130°C por un tiempo de cristalización entre 24 y 72 horas. Los sólidos se filtraron, se lavaron con agua desionizada hasta pH neutro y finalmente se secaron a 70°C. Las hidrotalcitas obtenidas se denominaron como NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr.

2.2 Preparación de los óxidos mixtos

Para definir la temperatura de calcinación de las hidrotalcitas y obtener los óxidos mixtos se realizaron análisis térmicos (ATG y ATD). Los precursores se calcinaron en cápsulas de porcelana a una temperatura de 500°C, con velocidad de calentamiento de 5°Cmin⁻¹ durante 3 horas. Los óxidos mixtos obtenidos se designaron de la siguiente forma: NiMgCrcal, NiZnCrcal y NiCuCrcal. Estos materiales se evaluaron en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano.

2.3 Caracterización de los materiales

Difracción de rayos X (DRX)

Las hidrotalcitas y los óxidos mixtos se caracterizaron en un difractómetro de rayos X marca Rigaku, operado a 40 kV y 30 mA, provisto de una fuente de Cu ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Las muestras se corrieron en un rango de 3-40° (2 θ) a 2°min⁻¹, usando un porta-muestra de plato.

Análisis térmicos (ATG, ATD)

Los análisis de ATG y ATD se realizaron en los equipos TA Instruments Hi-Res ATG 2950 y ATD 1600, respectivamente, con atmósfera de nitrógeno (40 ml min^{-1}), en un rango de $30\text{--}800^\circ\text{C}$ y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Análisis elemental

Por medio de un espectrómetro de absorción atómica Thermo Scientific ICE Series 3000 se determinó el contenido de Ni, Cr, Mg, Zn y Cu en los materiales tipo hidrotalcita. Para disolver completamente las muestras se empleó una mezcla de ácidos minerales (HNO_3 y HCl).

2.4 Estudios de actividad catalítica

Los óxidos mixtos NiMgCr₂O₄, NiZnCr₂O₄ y NiCuCr₂O₄ se evaluaron en la reacción de DHOP empleando una relación de propano (98%) /oxígeno igual a 2 en un rango de temperatura entre 250 a 500°C y velocidad espacial de $50 \text{ ml g}^{-1}\text{min}^{-1}$ y $100 \text{ ml g}^{-1}\text{min}^{-1}$. El sistema de reacción está provisto de un reactor de cuarzo con diámetro interno de 5 mm y una longitud total de 40 mm , el cual opera a presión atmosférica. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo Shimadzu GC-9A, con detector DCT y columnas Molecular Sieve 5A y Porapak Q.

3 Resultados y discusión**3.1 Difracción de rayos X (DRX)**

La formación de las fases tipo hidrotalcita se confirmó con los difractogramas de los precursores NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr que se presentan en la Figura 1. Los modelos experimentales se compararon con la fase hidrotalcita de MgAl tomada de la base de datos PDF-4 [7] e identificada con el número 01-089-0460, y se observó que los sólidos son isoestructurales. No se evidencia en los resultados de DRX formación de otras fases cristalinas o amorfas. Las señales definidas que aparecen en 2θ igual a $11,5^\circ$ y $23,5^\circ$ aproximadamente, corresponden al espaciamiento basal [1,8] de las hidrotalcitas.

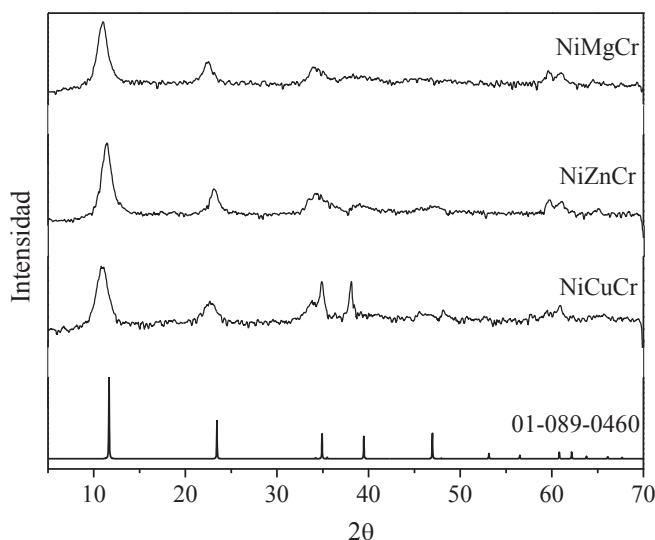


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de las hidrotalcitas

En la Figura 2 se presentan los patrones de difracción de los óxidos mixtos NiMgCrcal, NiZnCrcal y NiCuCrcal. Se observa baja cristalinidad en los sólidos por el colapso de la estructura tipo hidrotalcita debido al proceso térmico al que se sometieron los precursores trimetálicos. En la Figura 2a el material de magnesio y cinc evidencia señales correspondientes al óxido de magnesio (PDF-4, 00-001-1235) y cinc (PDF-4, 00-001-1136) [7], respectivamente; mientras que en el catalizador con cobre (Figura 2b) se observa la formación de dos óxidos, el de níquel (PDF-4, 00-001-1239) y el de cobre (PDF-4, 00-001-1117) [7].

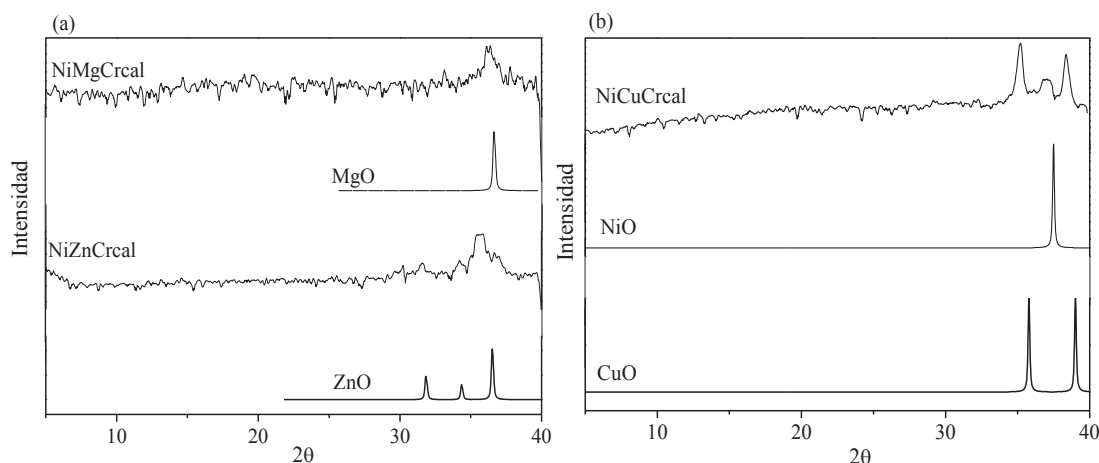


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de: (a) NiMgCrcal y NiZnCrcal, (b) NiCuCrcal

3.2 Análisis térmico

Las curvas correspondientes a los análisis térmicos (ATG, ATD) para los materiales NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr se reportan en la Figura 3. Se observa una pérdida de peso total de 38,4%, 32% y 27,9% entre 25°C y 500°C para los materiales con magnesio, cinc y cobre, respectivamente. Se evidencia una primera pérdida de peso entre 25°C y 200°C, que corresponde al agua interlaminar y fisisorbida; un segundo evento entre 200°C y 350°C debida los grupos hidroxilo presentes entre las láminas de los materiales tipo hidrotalcita; y a partir de los 350°C se da la pérdida de iones carbonato [3,8].

Las curvas correspondientes al ATD para los precursores de magnesio, cinc y cobre presentan dos eventos endotérmicos, los cuales coinciden con las temperaturas en las que se registran las respectivas pérdidas de peso que se evidencian en el ATG. Los materiales además exhiben un pico adicional por debajo de 100°C debido al agua fisisorbida.

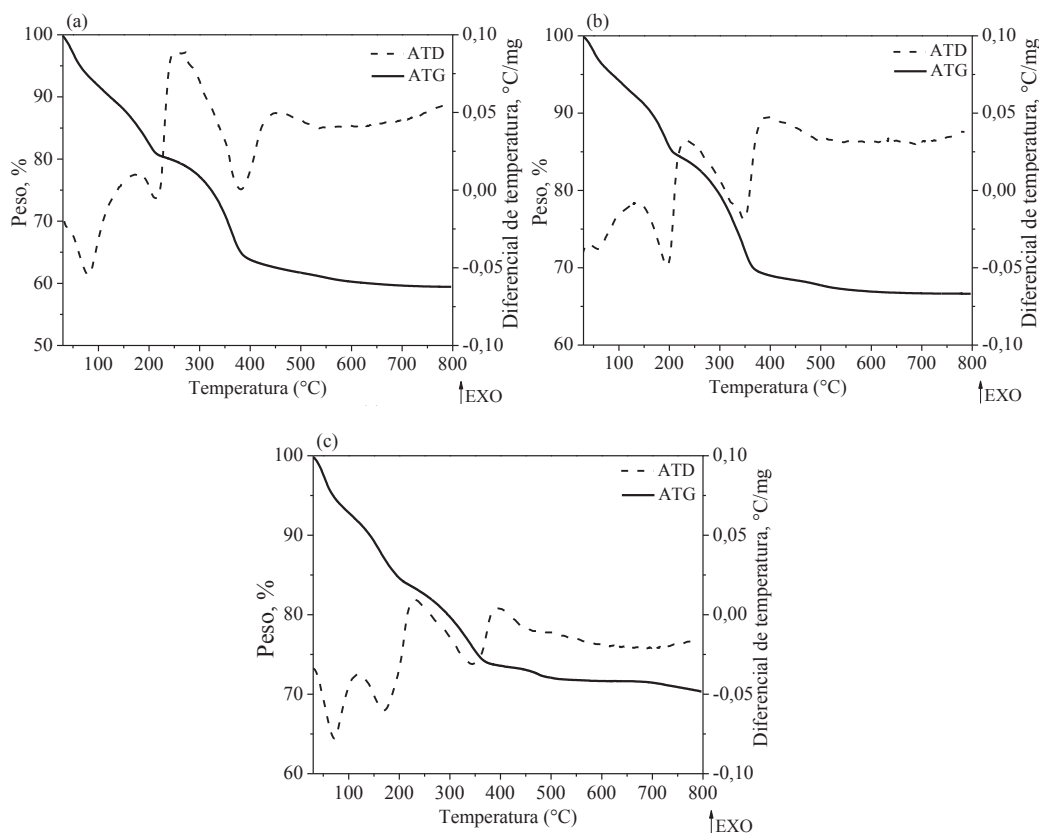


Figura 3. Análisis térmicos de: (a) NiMgCr, (b) NiZnCr, (c) NiCuCr

3.3 Análisis químico

El análisis elemental por absorción atómica permitió cuantificar el contenido de Ni, Mg, Cu, Cr y Zn en los sistemas de NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr; y se confirmó que los sólidos son trimetálicos.

Las fórmulas químicas de los materiales se determinaron a partir de la fórmula general de las hidrotalcitas $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]A_{x/n} \cdot nH_2O$ [1].

En la Tabla 2 se puede observar el ajuste entre los porcentajes teóricos y experimentales para NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr; los porcentajes teóricos se calcularon teniendo en cuenta las fórmulas $Ni_{0,3}Mg_{0,4}Cr_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \cdot 0,4H_2O$, $Ni_{0,4}Zn_{0,3}Cr_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,2} \cdot 0,9H_2O$ y $Ni_{0,4}Cu_{0,3}Cr_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \cdot 0,5H_2O$ para los catalizadores con magnesio, cinc y cobre; respectivamente.

El término x que se presenta en la fórmula general se calculó para NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr, donde se obtuvo para ambos catalizadores un valor de 0,3. Estos resultados muestran que los valores se ubican en el rango $0,2 < x < 0,33$ [8] característicos de materiales tipo hidrotalcita de fase pura; por tanto, este resultado apoya lo mencionado en el análisis de difracción de rayos X para los precursores obtenidos.

Tabla 2. *Análisis químico para NiZnCr y NiMgCr*

Material		%Ni	%Zn	%Mg	%Cu	%Cr
NiZnCr	Experimental	21,1	14,1	-	-	12,3
	Teórico	22,1	14,8	-	-	12,9
NiMgCr	Experimental	20,6	-	11,1	-	16,8
	Teórico	19,6	-	10,6	-	16,0
NiCuCr	Experimental	20,8	-	-	20,2	12,3
	Teórico	19,0	-	-	20,0	11,3

3.4 Actividad catalítica

Los materiales tipo óxidos mixtos que se emplearon en la reacción DHOP se obtuvieron a partir del tratamiento térmico de las hidrotalcitas a 400°C. Los resultados correspondientes al comportamiento catalítico de NiMgCrcal, NiZnCrcal y NiCuCrcal en la reacción de deshidrogenación oxidativa de propano se presentan en la Figura 4. La conversión y selectividad se denota en las figuras con las letras X y S, respectivamente.

El sistema trimetálico con magnesio muestra con ambas velocidades espaciales (50 y 100 mlg⁻¹min⁻¹) los mejores resultados de este trabajo, donde se observa una tendencia creciente en conversión y selectividad a medida que la temperatura se incrementa. Los catalizadores de magnesio y cinc presentaron producción de propeno a temperaturas por debajo de 400°C, lo cual no es usual en esta reacción [9].

El catalizador NiMgCrcal presenta una mayor selectividad respecto a su similar de Zn, superior al 25% con conversiones de propano del 13,6% y 14,9% a 450°C y 500°C, respectivamente. Estos resultados son mejores que los reportados previamente para catalizadores preparados a partir de hidrotalcitas de molibdeno y usados en la misma reacción [6]; los autores reportan conversiones por debajo de las obtenidas en este trabajo, selectividades superiores, pero estabilidad térmica mucho menor que la presentada por el NiMgCrcal.

El catalizador NiCuCrcal no muestra resultados de conversión y selectividad hacia propeno incluso modificando la velocidad espacial de 50 a 100 mlg⁻¹min⁻¹; un comportamiento similar exhibe el material NiZnCrcal por encima de 400°C, por tanto, estos catalizadores podrían ser evaluados en reacciones de oxidación, ya que estos catalizadores muestran ser muy selectivos hacia CO₂.

En conclusión, la evaluación catalítica muestra una tendencia de mayor a menor selectividad hacia propeno con el siguiente orden NiMgCrcal, NiZnCrcal, NiCuCrcal. Este comportamiento se podría asociar con la porosidad del material, ya que hasta 500°C, los análisis térmicos mostraron mayor pérdida de volátiles con el material de magnesio, seguido por el de cinc y cobre; sin embargo, esta afirmación se podría confirmar con otros estudios de caracterización.

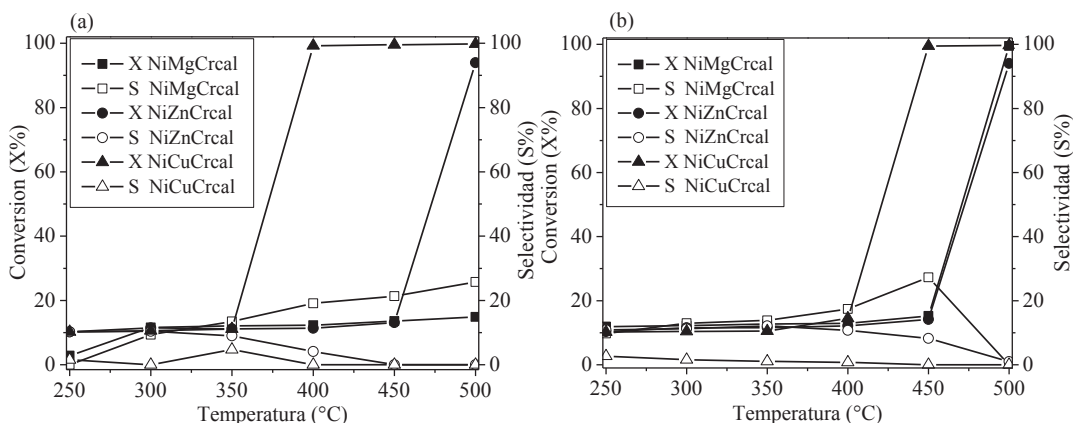


Figura 4. Comportamiento catalítico de los óxidos mixtos con velocidad espacial de:(a) 50 gml⁻¹min⁻¹, (b) 100 gml⁻¹min⁻¹

4 Conclusiones

Se obtuvieron mediante síntesis hidrotérmica, tres nuevos sólidos trimetálicos isoestructurales a la fase tipo hidrotalcita, basados en NiMgCr, NiZnCr y NiCuCr. La caracterización permitió confirmar la identidad de los materiales sintetizados y se pudo confirmar el carácter trimetálico de las hidrotalcitas.

Las hidrotalcitas se trataron térmicamente para obtener óxidos mixtos porosos activos en la reacción DHOP. El catalizador NiMgCrcal mostró el mejor comportamiento en la reacción. Cuando se introduce Mg en una hidrotalcita de NiMgCr, su desempeño catalítico aumenta, frente a las hidrotalcitas de NiZnCr y NiCuCr, esto debido probablemente a la mayor capacidad redox de este catión metálico a las condiciones de reacción. El Mg también confiere mayor estabilidad térmica al catalizador trimetálico, mientras que con el Zn y Cu se obtuvieron catalizadores fuertemente oxidantes, con altas conversiones y selectividades a CO₂, lo que los hace útiles en reacciones de combustión.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo dado por la Universidad de Antioquia en la financiación del proyecto CODI: “Precursores laminares tipo hidrotalcitas para la producción de catalizadores”, al programa Jóvenes investigadores de la Universidad de Antioquia y a Colciencias por la financiación a la estudiante de doctorado Sandra Liliana Amaya.

Referencias bibliográficas

- [1] L. Zhang, J. Zhu, X. Jiang, D. Evans, F. Li. “Influence of nature of precursors on the formation and structure of Cu-Ni-Cr mixed oxides from layered double hydroxides”. *Journal of physics and chemistry of solids*. Vol. 67. 2006. pp. 1678-1686.
- [2] M. Crivello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríquez-Castellón. “Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from

- hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol”. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 317. 2007. pp. 11-19.
- [3] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari. “Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications” *Catalysis Today*. Vol. 11. 1991. pp. 173-301.
- [4] F. Kovanda, D. Kolousek, Z. Cilova, V. Hulinsky. “Crystallization of synthetic hydrotalcite under hydrothermal conditions” *Applied Clay Science*. Vol. 28. 2005. pp. 101-109.
- [5] M. Ziolek. “Catalytic liquid-phase oxidation in heterogeneous system as green chemistry goal advantages and disadvantages of MCM-41 used as catalyst”. *Catalysis Today*. Vol. 90. 2004. pp. 145-150.
- [6] P.C.H. Mitchell, S.A. Wass. “Propane dehydrogenation over molybdenum hydrotalcite catalysts”. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 225. 2002. pp. 153-165.
- [7] International Centre for Diffraction Data ICDD, powder diffraction file PDF-4 2009.
- [8] M. Mohan Rao, B. Ramachandra Reddy, M. Jayalakshmi, V. Swarna Jaya, B. Sridhar. “Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis”. *Materials Research Bulletin*. Vol. 40. 2005. pp. 347-359.
- [9] B. Silberova, M. Fathi, A. Holmen. “Oxidative dehydrogenation of ethane and propane at short contact time”. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 276. 2004. pp. 17-28.

Dirección de los autores

Adriana Echavarría Isaza

Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Medellín - Colombia
aechavar@udea.edu.co

Johana Arboleda Echavarría

Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Medellín - Colombia
jocare@gmail.com

Sandra Liliana Amaya

Grupo Catalizadores y Adsorbentes, Universidad de Antioquia, Medellín - Colombia
salily104@gmail.com